

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(cd)

(11)Publication number : 2000-200610

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/70
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 11-002586

(71)Applicant : HITACHI LTD

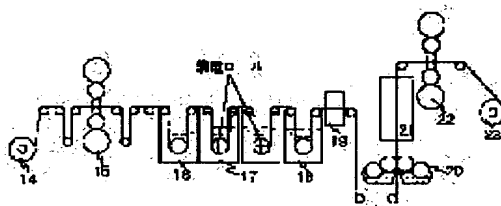
(22)Date of filing : 08.01.1999

(72)Inventor : KIKUCHI TOMOKO
MABUCHI KATSUMI
TAKAKURA YOSHIO
NIHEI MITSUO
YASUDA KENICHI

(54) COPPER FOIL FOR LITHIUM BATTERY, LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE, AND MANUFACTURING DEVICE FOR NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce thinness and to enhance strength and to roughen the surface by electrodepositing copper particles of specific grain size on the surface of a copper foil of specific thickness and setting the real surface area of the copper foil surface to specific times as large as the apparent surface area.
SOLUTION: A copper foil of the thickness 100 μ m is fed from a supply part 14 to a rolling mill 15, the thickness of the copper foil is rolled into 10 μ m by the rolling mill 15 using a ceramic roll, and the real surface area of the surface of the copper foil is made twice as large as the apparent surface area. The rolled copper foil passes from a pretreatment basin 16 through an electrolytic cell 17, and copper particles of 0.1-1 μ are deposited from the copper foil surface cathode-electrolyzed in an electrolytic solution, washed in a washing basin 18, and dried by a drier 19. The both surfaces of the dried copper foil are coated with a carbon material of the thickness approximately 100 μ m by a both-side coater 20 for carbon material coating and the coated carbon material is dried by a drying furnace 21. Secondly, it is pressed by the pressure approximately 150 kg/cm² by a press 22 to enhance the density of the carbon material so that it is wound by the winding part 23.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-200610
(P2000-200610A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/70		H 0 1 M 4/70	A 5 H 0 1 4
4/02		4/02	D 5 H 0 1 7
4/04		4/04	A 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-2586

(22) 出願日 平成11年1月8日 (1999.1.8)

(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(72) 発明者 菊池 智子
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 馬淵 勝美
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(74) 代理人 100068504
弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

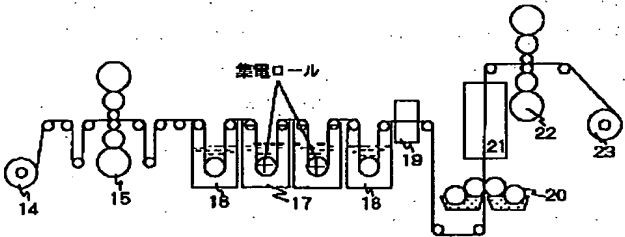
(54) 【発明の名称】 リチウム電池用銅箔とリチウム二次電池及びその製造法並びにリチウム電池用負極材の製造装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、集電体の銅箔を4~15 μ mと薄く高強度を有するリチウム電池用銅箔とそれを用いたリチウム電池及びその製造法並びにリチウム電池用負極材の一貫製造装置を提供する。

【解決手段】 本発明は、表面粗さRa0.1 μ m以上1 μ m以下に粗化したセラミックロールを使用して4~15 μ m圧延した銅箔上に、粒径0.1~1 μ mの銅粒子を電着させ、表面を粗化したリチウム電池用銅箔にあり、更に負極活物質である炭素材料を高い密着性で形成したリチウム電池及び前述の銅箔に炭素材料を連続塗布するリチウム電池用負極材の製造装置にある。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】厚さ4～15 μm の銅箔表面に粒径0.1～1 μm の銅粒子が電着されていることを特徴とするリチウム電池用銅箔。

【請求項2】厚さ4～15 μm の銅箔表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であることを特徴とするリチウム電池用銅箔。

【請求項3】銅箔からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池において、前記負極の集電体は厚さ4～15 μm の冷間圧延されたままの銅箔からなり、該銅箔の表面に粒径0.1～1 μm の銅粒子が電着されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】銅箔からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池において、前記負極の集電体は厚さ4～15 μm の冷間圧延されたままの銅箔からなり、該銅箔の表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】厚さ4～15 μm の銅箔からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法であって、前記負極の銅箔表面に各々の前記活物質を形成する前に、粒径0.1～1 μm の銅粒子を電着によって形成する処理又は前記銅箔表面にひげ状の酸化物からなる酸化層を形成後、該酸化層を還元する処理を含むことを特徴とするリチウム二次電池の製造法。

【請求項6】銅薄板を銅箔に圧延する圧延機と、前記銅箔表面にひげ状の酸化物を形成後該酸化物を還元する酸化槽及び還元槽と、前記銅めっきされた銅箔の両面に炭素材料を塗布する両面コートと、該炭素材料を有する銅箔を乾燥させる乾燥炉と、該乾燥した銅箔表面の前記炭素材料を圧密化するプレス圧延機とを備え、前記銅薄板を圧延する作業ロールがセラミックス焼結体よりなることを特徴とするリチウム電池用負極材の製造装置。

【請求項7】銅薄板を銅箔に圧延する圧延機と、前記銅箔表面に銅めっきを形成させるめっき槽と、前記銅めっきされた銅箔の両面に炭素材料を塗布する両面コートと、該炭素材料を有する銅箔を乾燥させる乾燥炉と、該乾燥した銅箔表面の前記炭素材料を圧密化するプレス圧延機とを備え、前記銅薄板を圧延する作業ロールがセラミックス焼結体よりなることを特徴とするリチウム電池

用負極材の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム電池用銅箔とそれを用いたリチウム電池及びその製造方法並びにリチウム電池用負極材の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池の負極集電体には銅箔が用いられている。銅箔には圧延銅箔および電解銅箔があるが、リチウム二次電池では主に電解銅箔が使用されている。使用される電解銅箔の厚さは特開平7-192767号公報に約18 μm と記載されている。この電解銅箔の製造には、一般に回転する陰極ドラムを使用する。製造方法は、電解浴中に電解液を通し、回転する陰極ドラム上に銅を電着させ、ドラムを回転させつつ銅箔を剥ぎ取る連続電解方式である。

【0003】従来の方法で製造される電解箔は、40～150A/dm²という高い電流密度で製造するので、表面の凹凸が粗くなるため、リチウム二次電池の製造時に負極活物質との良好な接着状態を得ることができるが、強度が弱く、充放電に伴い割れ等の不具合を生じるため、銅箔は一定の厚さを必要とする。

【0004】また、圧延箔はセラミックロール等を使用した圧延ロールにより連続的に圧延加工され製造するため、圧延箔は高強度であり、電解箔に比べ薄肉化が容易であるという特長を持つ。しかしながら、表面が平滑であるため活物質との接着強度が低いという欠点がある。そのため、充放電サイクルを重ねると活物質が圧延箔との接着界面で剥離し、充放電容量の低下、サイクルの単寿命化につながる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池では集電体の銅箔を薄くする方が一定の活物質量に対する銅箔の体積を減らすことができるので、より高い電流密度が得られるようになり、リチウム二次電池の性能を向上させることが出来る。しかし、前述の公報に記載の如く、電解銅箔では15 μm 以下の薄さにすると機械的強度が低下するため、リチウム二次電池の負極集電体として使用できなかった。

【0006】本発明の目的はより薄く高強度の圧延銅箔とその表面を粗面化した、リチウム電池用銅箔とそれを用いたリチウム電池及びその製造方法並びにリチウム電池用負極材の製造装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は圧延により厚さを4～15 μm とした銅箔上に最大粒子径が0.1 μm 以上1 μm 以下の銅粒子が電着していることを特徴とするリチウム電池用銅箔にある。圧延箔は4 μm 未満になると強度が小さいため、圧延中に破断される恐れがあるため、銅箔の厚さは4 μm 以上が好ましい。また、15 μ

mを越える厚さになると電解銅箔でも、リチウム二次電池で利用できる強度が得られるため、圧延銅箔にする必要性がない。

【0008】銅箔上の銅粒子は $0.1\mu\text{m}$ 未満の大きさだと逆に平滑化してしまい炭素材料との密着性が低下する。また $1\mu\text{m}$ を越えると銅箔表面と銅粒子との密着性および銅箔が厚くなる点が問題となる。したがって、銅箔上の最大粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0009】本発明は圧延銅箔表面に最大粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ の銅粒子を析出させる方法として銅イオンを含む酸性電解溶液中で、電流密度 $1\sim 7.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間 $10\sim 120$ 秒とすることを特徴とする。

【0010】本発明は銅箔表面に最大粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の銅粒子を析出させる方法として銅イオンを含む酸性電解溶液中で、電流密度 $1\sim 7.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間 $10\sim 120$ 秒とすることを特徴とする。

【0011】上記に使用されるセラミックロールはサイアロン、ジルコニア、 SiC 、 Si_3N_4 が好ましい。

【0012】上記に使用される銅イオンを含有する酸性電解液は硫酸銅・1水和物 $100\sim 250\text{g}/\text{l}$ 、硫酸 $50\sim 200\text{g}/\text{l}$ 、塩化物イオン $2\times 10^{-1}\sim 1\times 10^{-4}\text{g}/\text{l}$ からなることが好ましい。また、チオ尿素、デキストリン、ナフタレン、ジスルホン酸、グリセリン、ゼラチン、にかわ、フェノールスルホン酸、ペプトン、アラビアゴム、タンニン等または市販の添加剤を加えてもよい。電解液の温度は $20\sim 50^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0013】セラミックロールの両端には、ダイス鋼や軸受鋼のセンタ穴として好適な材質の金属製キャップを接着または嵌合して取り付けられる。

【0014】金属製キャップとしては、ロックウェルCスケール硬さ（以下ロックウェル硬さと呼ぶ）が50以上のものが望ましく、特に、ロックウェル硬さ50～65の工具鋼が好ましい。こうした工具鋼としては圧延用ロールに使用されるものと同じものが用いられ、特に、焼入れ焼戻しされた工具鋼がよい。

【0015】上記キャップ材の工具鋼の組成としては、C： $0.5\sim 1.5\%$ 、Si： 1% 以下、Mn： 1% 以下の炭素工具鋼、C： $0.5\sim 1.6\%$ 、Si： 1% 以下、Mn： 1% 以下、Cr： $3\sim 5\%$ またはこれにMo： $3\sim 10\%$ 、W： $3\sim 12\%$ 、V： $0.5\sim 5\%$ を含むもの、あるいは、前者にW： $10\sim 20\%$ 含むもの、または両者にCo： $3\sim 15\%$ を含む高速度鋼、C： $0.25\sim 2\%$ 、Si： 1.5% 以下、Mn： 1.5% 以下、Cr： $0.2\sim 1\%$ または $1\sim 2.5\%$ に、Ni： $0.2\sim 3\%$ 、Mo： $0.2\sim 2\%$ 、W： $0.5\sim 10\%$ 、V： $0.1\sim 1.5\%$ の少なくとも1種を含む合金工具鋼などが用いられる。これらの鋼は焼入れ焼戻しされて用い

れる。

【0016】センタ穴は円錐形に設けられ、そのセンタ穴には貫通孔を設けてもよい。該貫通孔は内部に空気が残さないためには重要である。貫通孔はストレートな穴で $0.5\sim 5\text{mm}$ の小さいものでよい。このセンタ穴は、ロール表面の切削、研磨に際しセンタ工具を挿入し、それによって回転を伝達するもので、円錐形の外側には工具逃がしの平らな円錐形の径より大きな穴を設けることが好ましい。

【0017】前記金属製キャップを接着する接着剤としてはエポキシ系樹脂が好ましく、接着剤のキャップとしては、 $0.05\sim 0.3\text{mm}$ が好ましい。

【0018】本発明に係るセラミックロールはそのロール胴部表面を顕微鏡で $10\sim 50$ 倍で観察し、研削条痕、ヘアクラック、ミクロポア及び異物の少なくとも1つが実質的になく、ランダムな表面であり、光の反射率が周方向と軸方向とでほぼ同じであるものが好ましい。

【0019】前述のセラミックロールを用いてロール圧延された銅箔表面が顕微鏡で $10\sim 50$ 倍で観察し、圧延方向とその直角方向との面粗さ、うねり及び反射率の少なくとも1つがほぼ同じで、異方性がないものが得られる。

【0020】本発明に係る圧延機は、中間ロールあるいは補強ロールの回転駆動により作業ロールが従回転して圧延を行うものであり、前記作業ロールは長尺丸棒状のセラミックス製ロールからなり、該ロール外表面の面粗さが周方向と軸方向とでほぼ同じであり、周方向うねりが $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、前記作業ロールの各端面に接して軸受を配設して前記作業ロールの軸方向の動きを拘束すると共に、前記作業ロールの圧延方向の前後に前記作業ロールに接して支持ロールを配設して前記作業ロールの圧延方向の動きを拘束するようにしたものである。

【0021】本発明は、厚さ $4\sim 15\mu\text{m}$ の銅箔表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であることを特徴とするリチウム電池用銅箔にある。

【0022】本発明は、銅箔からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池において、前記負極の集電体は厚さ $4\sim 15\mu\text{m}$ の冷間圧延されたままの銅箔からなり、該銅箔の表面に粒径 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の銅粒子が電着されていることを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0023】本発明は、銅箔からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池において、前記負極の集電体は厚さ $4\sim 15\mu\text{m}$ の冷間圧延さ

れたままの銅箔からなり、該銅箔の表面の実質表面積が見かけの表面積の2倍以上であることを特徴とするリチウム二次電池にある。

【0024】本発明は、厚さ4～15 μm の銅箔からなる集電体表面に充放電時にリチウムイオンを吸蔵、放出する負極活物質を有する負極と、金属薄板からなる集電体表面に正極活物質を有する正極と、リチウムイオン導電性の非水系電解液又はポリマー電解質とを備えたリチウム二次電池の製造法であって、前記負極の銅箔表面に各々の前記活物質を形成する前に、粒径0.1～1 μm の銅粒子を電着によって形成する処理又は前記銅箔表面にひげ状の酸化物からなる酸化層を形成後、該酸化層を還元する処理を含むことを特徴とするリチウム二次電池の製造法。

【0025】本発明は、銅薄板を銅箔に圧延する圧延機と、前記銅箔表面にひげ状の酸化物を形成後該酸化物を還元する酸化槽及び還元槽と、前記銅めっきされた銅箔の両面に炭素材料を塗布する両面コートと、該炭素材料を有する銅箔を乾燥させる乾燥炉と、該乾燥した銅箔表面の前記炭素材料を圧密化するプレス圧延機とを備え、前記銅薄板を圧延する作業ロールがセラミックス焼結体よりなることを特徴とするリチウム電池用負極材の製造装置にある。

【0026】本発明は、銅薄板を銅箔に圧延する圧延機と、前記銅箔表面に銅めっきを形成させるめっき槽と、前記銅めっきされた銅箔の両面に炭素材料を塗布する両面コートと、該炭素材料を有する銅箔を乾燥させる乾燥炉と、該乾燥した銅箔表面の前記炭素材料を圧密化するプレス圧延機とを備え、前記銅薄板を圧延する作業ロールがセラミックス焼結体よりなることを特徴とするリチウム電池用負極材の製造装置にある。

【0027】本発明は、放電電流400mA、上限電圧4.2V、下限電圧2.5Vで5サイクルの充放電を行った後の放電容量を100%としたとき、前記充放電を200サイクル行った後の放電容量が前記100%に対して85%以上であることが好ましい。

【0028】本発明は、前記負極及び正極の少なくとも1つの集電体は前記負極活物質又は正極活物質が形成される表面に前記負極又は正極を構成する金属からなる棒状の金属層が形成されていることが好ましい。

【0029】本発明は、前記負極活物質は鱗片状黒鉛又は塊状非晶質炭素粉と金属粉とを有することが好ましい。

【0030】本発明は、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体は冷間圧延されたままの金属薄板からなることが好ましい。

【0031】本発明は、前記負極及び正極の少なくとも一方の集電体はその表面に該集電体のベース金属より硬さの大きい金属層を有するものが好ましい。

【0032】本発明は、前記負極活物質及び正極活物質

の少なくとも一方は黒鉛を有し、該黒鉛は菱面体結晶が20重量%以下及び六方晶結晶が80重量%以上であるのが好ましい。

【0033】本発明に係るリチウム二次電池は前述の各発明の要件が7つあるが、これらを2つ以上任意に7つまで各々組合せた要件を有するものが好ましい。

【0034】本発明は、前記還元する処理を施した後、該還元されたその表面に前記活物質を形成させる前に前記集電体の金属より硬い金属の皮膜を形成することが好ましい。

【0035】正極、負極活物質は、一般に粒径100 μm 以下の粒子が好ましく、集電体材料であるアルミ又は銅と粒子の接着性を向上させることにより、上記目的は達成できる。

【0036】金属と粒子を接着する際には、粒子を接着する金属表面が少なくとも、予め、その表面に酸化物を形成する工程と、化学的或いは電気的に処理して上記酸化物の全部若しくは一部を還元する工程と、或いはさらにニッケルめっきを施す工程により、処理されていることが有効である。このような処理を施した銅表面は、処理前に比べると粗化状態にある。また、ニッケルめっきを施さずに処理を施した銅は銅の金属光沢を呈さず、表面が粗化されていることによる光散乱によってこげ茶乃至は黒の色相となる。表面粗化処理を施した銅に粒子を接着する方法として、粒子と樹脂を混合した混合物を表面粗化銅に塗布し、圧接加熱する方法がある。また、樹脂を溶解させた溶媒と粒子を混練したスラリーを塗布し、圧接加熱する方法がある。この場合、圧接と加熱は、前後して別々に行う場合と同時に行う場合があるが、いずれにおいても本発明は効果を発揮する。上記表面処理により粗化されている金属は、粒子との接着性を向上させることができるが、特に見かけ表面積に対する実質表面積の比が2以上であることが好ましい。例えば、厚さ20 μm 、広さ100mm四方の金属箔の場合、見かけ表面積は2表面で、20,000 mm^2 である。見かけ表面積が $S(\text{mm}^2)$ である金属箔の両面に、上記の処理を施した粗化金属箔も、見かけ表面積は $S(\text{mm}^2)$ である。粗化金属箔の重さを $M(\text{g})$ とする。また、BET法により測定した粗化金属箔の比表面積を $\rho(\text{mm}^2/\text{g})$ とする。このとき、比表面積から求められる実質表面積は $\rho \times M(\text{mm}^2)$ である。従って、実質表面積/見かけ表面積の値は、 $(\rho \times M)/S$ である。

【0037】本発明における実質表面積は見かけ表面積に対して2以上、より3以上が好ましく、安定した特性を得るには4以上が好ましい。上限は30が好ましく、より20以下、特に15以下とするのが好ましい。

【0038】集電体としての金属箔として正極にはアルミ、本発明の粗面化における金属箔には圧延されたままのものを粗面化してその表面の強度の高い形で正極活物質を塗布して加圧成形して形成させるのが好ましい。圧

延焼鈍してもよいが、加圧成形との方法との関係で焼鈍温度との調整を図ってその表面の硬さを調整することが好ましい。

【0039】負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵、放出させることが可能な粒子であれば良く、黒鉛類、非晶質炭素類、熱分解炭素類、コークス類、炭素繊維、金属リチウム、リチウム合金（ $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Pb}$ 、等）、無機化合物（炭化物、酸化物、窒化物、ホウ化物、ハロゲン化合物、金属間化合物等）、アルミや錫等の金属粒子化合物が使用可能である。

【0040】これらの金属以外の物質は平均粒径 $5\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、特に $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ が好ましい。小さい粒子は特性を損うので、最小粒子として $5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、最大粒子として $50\mu\text{m}$ 以下が好ましい。金属粉末は膜の導電性を高めるのに有効であり、平均粒径 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 、より $1\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。黒鉛は菱面体結晶を20重量%以下が好ましく、特に5～15重量%が好ましい。

【0041】正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物（ LiCoO_2 ）、リチウムニッケル酸化物（ LiNiO_2 ）、リチウムマンガン酸化物（ LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、およびリチウムニッケルコバルト酸化物（ LiNiCoO_2 ）等の複合酸化物が使用できる。これらの物質は平均粒径 $5\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、負極活物質と同様の金属以外の粒径と同様にすることが好ましい。

【0042】セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレンやポリオレフィン系の多孔質樹脂膜が用いられる。

【0043】電解液は、リチウム塩を電解質として溶解させた有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジプロピルカーボネート等あるいはこれらの2種以上の混合溶媒が用いられる。

【0044】電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、 LiBF_4 、 LiClO_4 等が用いられる。

【0045】前述の負極及び正極活物質として使用される導電材として、鱗片状黒鉛、塊状非晶質炭素、塊状黒鉛が好ましく、平均粒径として $10\sim 30\mu\text{m}$ 以下、比表面積で $2\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 、より $15\sim 280\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、また直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 、長さ $10\sim 30\mu\text{m}$ の炭素短繊維を用いるのが好ましい。特に、塊状黒鉛が密着性が高い。

【0046】また、負極及び正極活物質は樹脂が2～20重量%含み、この樹脂によって集電体表面に結合されるものである。樹脂にはポリ弗化ビニリデンが用いられる。本発明を適用した非水系電解液二次電池は、負極集電体表面が適度に粗化されており、平滑な表面の負極集電体に比べるとアンカー効果が大きく、負極活物質と樹

脂を含む負極合剤との接着強度を向上させることが出来る。これにより、充放電時の負極活物質の膨張、収縮に伴う負極合剤の剥離や脱落を防止することができ、非水系電解液二次電池の充放電サイクル特性を向上させることが可能となる。

【0047】本発明のリチウム二次電池は、各種携帯電子機器に用いられ、特にノート型パソコン、ノート型ワープロ、パームトップ（ポケット）パソコン、携帯電話、PHS、携帯ファックス、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオカメラ、携帯テレビ、ポータブルCD、ポータブルMD、電動髭剃り機、電子手張、トランシーバー、電動工具、ラジオ、テープレコーダ、デジタルカメラ、携帯コピー機、携帯ゲーム機、更に電気自動車、ハイブリッド自動車、自動販売機、電動カート、ロードレベリング用蓄電システム、家庭用蓄電器、分散型電力貯蔵機システム（据置型電化製品に内蔵）、非常時電力供給システム等に用いることができる。

【0048】

【発明の実施の形態】（実施例1）図1は本発明に係る圧延銅箔の製造設備の概略図を示す。巻出し部14、圧延機15、前処理槽16、電解槽17、水洗槽18、乾燥機19、炭素材料塗布用両面コート20、乾燥炉21、プレス22、巻取部23の工程を一貫して行う。巻出し部14から $100\mu\text{m}$ の厚さの銅箔を圧延機15へ供給する。圧延機15で、セラミックロールを使用し、銅箔の厚さを $10\mu\text{m}$ に圧延する。圧延された銅箔は $1\text{mol}/1\text{H}_2\text{SO}_4$ が入っている前処理槽16内を通り、電解槽17ではカソード電解表面により $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 程度の銅粒子を析出させる。対極には銅および銅合金等を使用する。電解槽17で銅粒子を析出させた後、水洗槽18で水洗した後、乾燥機19で乾燥させる。従来は、片面黒鉛塗布（1）→乾燥（1）→片面黒鉛塗布（2）→乾燥（2）の工程となるため、乾燥（1）での黒鉛が塗布されていない面での酸化を防止するため、水洗乾燥後、防錆処理等の表面処理を行い製品化されるが、本実施例では乾燥した銅箔は両面コートによる両面に $100\mu\text{m}$ 程度の厚さの炭素材料を塗布される連続工程によるため、表面処理槽の必要がない。炭素材料を塗布された銅箔は、次に、乾燥炉21により塗布した炭素材料の乾燥が行われ、圧延機を用いてプレス22により $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度の圧力でプレスして炭素材料の密度を高めた後、炭素材料を塗布された銅箔は巻取部で巻き取られる。

【0049】図2は、本発明によるセラミックロールの断面図である。本発明に用いたセラミックスはサイアロンセラミックスである。サイアロンセラミックスの化学式は $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2\text{N}_x$ で示され、 x は $0\sim 4.2$ であり β -サイアロンと呼ばれるものである。

【0050】本実施例では、 $x=0.5$ の β -サイアロン粉を用い、少量のバインダを添加後、メタノールを加

えて湿式混練し、スプレードライ法により造粒した。次いで冷間静水圧法で円柱状に圧粉成形し、600℃、40時間脱脂後、窒素雰囲気下1700℃で焼結し、サイアロン焼結体を得た。

【0051】セラミックロールの加工は、図2に示すように、先ず、セラミックロール31の両端に凸部35を形成し、センタ穴33及び貫通孔37を備え焼入れ焼戻しされてロックウェル硬度が55の合金工具鋼の1種であるダイス鋼製の金属製キャップ32を、エポキシ樹脂接着剤により凸部に嵌め接着固定した。

【0052】セラミックロール31の胴部の研削加工は、センタ穴33を用いた両センタ押しで、所定寸法に加工した後、仕上げ研磨を行い、表面粗さ $R_{a\max} 1.0 \mu\text{m}$ 以下に仕上げた。なお、研削及び研磨にはダイヤモンド砥粒を用い、A1N製V字型の内側にセンタリングによって回転させながら研磨した。前記金属製キャップ32によりセンタ押部でのかじりやセンタ摩耗がないので、真円度 $1 \mu\text{m}$ 以下、円筒度 $5 \mu\text{m}$ 以下の高精度な研削加工を行うことができた。36はキャップである。34はセラミックロール31の角部には所望のRが設けられることを示すものである。

【0053】図3および図4は、本実施例で用いる圧延機圧延部のロールの配置を示す。図4は図3のA-A断面図である。作業ロール41は、実施例1で得られた曲げ強度 80 kgf/mm^2 の高強度サイアロン(Si-A1-O-N)からなり、直径 20 mm ×長さ 100 mm の丸棒状をしている。この作業ロール41は、丸棒状の素材をダイヤモンド砥石を用いて機械加工により所定の寸法に作製した。該作業ロールの寸法精度および表面精度は金属製ロールと同等の精度に仕上げられている。

【0054】上記作業ロール41には、軸部と胴部とからなる補強ロール42が押付けられ、該補強ロールの回転駆動により作業ロール41が従回転するようになっている。

【0055】補強ロール42の軸部はユニバーサルジョイント(図示せず)、減速歯車(図示せず)を介し電動機(図示せず)により回転駆動される。また、補強ロール42の軸部は圧延反力を軸部に設けた軸受(図示せず)に伝達している。

【0056】作業ロール41の各端面には、端面中心に接するように鋼球46が配置され、該鋼球46は鋼球支持体47によって回動自在に支持されている。そのため、作業ロール41の軸方向の動きは拘束されている。また、作業ロール41と鋼球46とが焼付け等が生じないよう、すべり速度は小さくしている。

【0057】作業ロール41の圧延方向の前後には、作業ロール41に接して支持ロール43aが配置され、更に、支持ロール43aに接して別の支持ロール43bが配置されている。該支持ロール43bは、支持ロール43aをバックアップする役割を有している。支持ロール

43aと43bとは軸受45によって支持され、軸受45は軸箱44に収納されている。

【0058】作業ロール41の圧延方向の前後に該作業ロールに接して支持ロール43aが配置されているので、作業ロール41は圧延方向の動きが拘束される。

【0059】なお、圧延を繰返してもサイアロン製の作業ロール41には損傷がなく、かつ、軸精度にも狂いがないので、光沢度が良好で板厚の均一な圧延品を得ることができた。

【0060】本実施例では、上述の粗研磨に続いてさらにバフによる鏡面研磨を実施した。上述の研磨で得られた表面粗度 $R_a = 0.06 \mu\text{m}$ のサイアロンロールの鏡面研磨を行った。鏡面研磨方法は被研磨物とA1N焼結体からなるV字型当て板の間にバフ研磨布を入れて行うものである。研磨砥粒は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末を含むスラリーを被研磨物とバフ研磨布の間に連続的に供給されるように滴下した。研磨は被研磨物21を周速 80 m/min 、トラバース速度 10 mm/min で30分間実施した。その結果、表面粗度 $R_a = 0.01 \mu\text{m}$ 以下の鏡面を備えたサイアロンロールを得ることができた。

【0061】その結果、真円度 $0.1 \mu\text{m}$ 以下で、目標の $1 \mu\text{m}$ 以下となり、更に円筒度 $5 \mu\text{m}$ 以下で、送りマーク等の加工キズの全くないサイアロンロールを得ることができた。また表面粗度は $R_a = 0.01 \mu\text{m}$ であった。

【0062】尚、以上の説明においても円形部材としてロールの外表面を研磨する実施例を示したが円筒物の内表面も、当て物を内表面に押し当てることにより、円様に研磨することができる。

【0063】本発明に係る研磨装置で製造されたセラミックロール胴部表面のうねりを測定した結果、周方向平均うねりが $0.3 \mu\text{m}$ 以下で極めて小さく、ロール胴部全長にわたってほぼ同じ研磨面を有し、研削条痕の無いものであった。また、表面状態を30倍の顕微鏡で検査した結果、研削条痕、ヘアクラック、ミクロポア及び異物のいずれも観察されず、更に入射角度60度での光の反射率についても測定したが周方向と軸方向ともにほぼ同じ値であった。この周方向うねりが $0.3 \mu\text{m}$ 以下であれば、そのロールで圧延された銅箔表面には $0.3 \mu\text{m}$ 以下のうねりが転写されないため、いわゆるチャタマークが生じない。好ましくはうねりは $0.1 \mu\text{m}$ 以下がよい。また、銅箔表面は、研削条痕がほとんど転写されていないため、銅箔表面は方向性がなく表面性状が均一で光沢性に優れていた。

【0064】(実施例2)銅箔を実施例1のセラミックロールを用いた圧延機により種々の厚さに圧延した前述の表面性状を有する銅箔を得た。その圧延した銅箔の引張強度を測定した。比較として市販されている電解銅箔の引張強度を測定した。銅箔が薄いので試験中に破断するため、引張強度は破断したときの値とした。銅箔の厚

さと引張強度の関係を図5に示す。

【0065】圧延箔は4 μ m未満になると引張強度が小さいため、圧延中に破断する恐れがある。また、15 μ mを越える厚さになると電解銅箔でも、リチウム二次電池で使用できる強度が得られるため、圧延銅箔にする必要性がなくなる。この関係から、本発明のシステムにおいては、カソード電解する圧延銅箔の厚さを4 μ m以上15 μ m以下とした。

【0066】表面粗さRaが0.15 μ mのセラミックロールを使用し銅箔を10 μ mに圧延後30 \times 80mmの面積を残しシールし試験片とした。試験片はアセトン中で超音波洗浄し、1mol/l H₂SO₄に10秒間浸漬し、前処理を行った。次に、粗面化処理用電解液の条件を示す。

【0067】電解液組成は、CuSO₄ (110g/l), H₂SO₄ (190g/l), Cl⁻ (50ppm), 添加剤としてカバークリーム (メルテック社製) (0.5ml/l) の水溶液である。

【0068】電解条件は、温度：25℃、電流密度：1～7.5A/dm²、対極：銅、電解時間：5、10、20、30、60、120秒である。

【0069】図6は電解溶液中で7.5 μ A/dm²の電流密度でカソード電解した際に析出する銅粒子の粒子径と電解時間の関係を示す。粒子径は電解時間とともに大きくなる。粒子径が0.1 μ mになるのに10秒、1 μ mになるのに120秒必要であることから、最適電解時間は10～120秒の間になる。

【0070】電解液中でカソード電解された銅箔表面に析出した銅粒子の粒子径が0.1 μ m以上になるのに必要な電解時間と電流密度の関係を図7に示す。電流密度が大きくなるので、粒子径が0.1 μ mになるのに要する時間は短くなるが、7.5A/dm²以上では短縮しなくなる。また、1A/dm²以下では、0.1 μ mになる時間は急激に長くなり、粒型の制御が困難である。以上のことから最適な電流密度は1～7.5A/dm²となる。

【0071】カソード電解された銅箔上に炭素材料を塗布する。使用した炭素材料はM.A.G. (Massive Artificial Graphite 塊状人造黒鉛) である。この炭素材料とNMP (N-メチル-2-ピロリドン) に8%P.V.D.F. (ポリフッ化ビニリデン) 粉を溶かしたものとを混合する。これを銅箔表面に約100 μ mの厚さに塗布し80℃で3時間乾燥する。その後、圧延によるプレスを行い、次いで真空乾燥をする。

【0072】黒鉛塗布後、560g/cmの接着強度を持つ樹脂テープを黒鉛の塗布された銅箔表面に貼り付ける。テープを剥がすときの接着強度を測定し比較した。その結果を表1に示す。No. 7、8の比較例として、カソード電解を行わない銅箔および電解銅箔に上記と同様の方法で炭素材料を塗布したものを用意した。この関係から、少なくとも10秒以上、圧延銅箔を電解することにより、炭素材料との接着強度を電解箔以上に向上させることが出来る。

【0073】

【表1】

表 1

No.	銅箔の種類	電解時間 (秒)	接着強度 (g/cm)
1	圧延	5	200
2	圧延	10	280
3	圧延	20	240
4	圧延	30	270
5	圧延	60	300
6	圧延	120	240
7	圧延	0	145
8	電解	—	240

【0074】(実施例3) 実施例1で得た厚さ15 μ m、大きさ100mm四方のタフピッチ銅の圧延のままの銅箔を用いた。以下の工程により、上記銅箔の表面処理を実施した。尚、以下の表面処理は実施例1において前

C400
液温

処理槽16、電解槽17、水洗槽18に代えて各処理槽によって順次行われるものである。

【0075】まず、上記銅箔を

50g/l
55℃

で脱脂処理し、次いで水洗した。次に、

二硫酸アンモニウム [(NH₄)₂S₂O₈]

200g/l

硫酸 (H_2SO_4) 5ml/l
液温 30℃

で処理を施した後、水洗した。次に、

硫酸 (H_2SO_4) 3ml/l

で酸洗し、次いで水洗した。次に、

塩素酸ナトリウム (NaClO_3) 109g/l

リン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 30g/l

カ性ソーダ (NaOH) 15g/l

液温 75℃

で酸化処理を施し、銅板表面に銅酸化物を形成させた。水洗の後、

ジメチルアミンボラン [(CH_3)₂NH BH_3] 6g/l

カ性ソーダ (NaOH) 5g/l

液温 45℃

で還元処理を施した。この後、純水で洗浄し、熱風で乾燥させた。これらの処理は、それぞれ所定の時間、撹拌されている溶液に浸漬することにより行った。

【0076】C4000は圧延後の銅板表面の汚れを除去するもので、pH11~13になるように NaOH が添加され、更に界面活性剤が添加されたものである。二硫酸アンモニウムは銅表面を溶解し、硫酸は銅酸化物を溶解するものである。

【0077】表面処理状態は、酸化処理の時間、温度、溶液濃度で制御することが出来るが、ここでは種々の処

理時間の銅板を作製した。その処理時間は、60、120、300secとした。処理後の銅板表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、上記酸化処理時間が長くなるに従い、表面が粗くなる傾向が確認された。また、Krガスを用いたBET法により比表面積を測定し、実質表面積を求めた。銅板の見かけの表面積に対する実質表面の比を表1に示す。ここで、No. 1は比較例で、上記の一連の処理を施さない圧延のままの銅板である。

【0078】

【表2】

表 2

No.	酸化処理時間 (sec)	実質表面積/見かけ表面積
1	0	0.7
2	60	3.3
3	120	6.5
4	300	12.4

【0079】表2より、酸化処理時間が長くなるに伴い、銅板の表面粗化が進行する。比較例1で、実質表面/見かけ表面積が1以下になっているのは、本例で用いたBET法による比表面積測定誤差による。したがって、それぞれのサンプルの実質表面積/見かけ表面積の値には、いずれもこの程度の誤差が含まれている。

【0080】(実質表面積/見かけ表面積)比と酸化処理時間との関係を調べた結果、実質表面積は酸化時間の増加によってほぼ直線的に増加し、約1分で実質表面積比は3以上となるとともに、200秒以上ではややゆるやかに増加する傾向を示している。

【0081】本実施例で300秒の酸化処理したままの表面を顕微鏡で観察した結果、直径1~30nm、長さ50~200nmのひげ状の酸化物が形成された。また、その後の還元処理によってその表面に直径5~20nmの棒状の皮膜がその表面に互いにややからみ合って長さ100~500nmのものが立って形成されていた。特

に、処理時間によってその径と長さ変わるものである。

【0082】次に、銅箔と粒子の接着性について記述する。粒子として、平均粒径が約25 μm の鱗片状黒鉛、平均粒径約15 μm の塊状非晶質炭素、および平均粒径30 μm のアルミ粉末を用いた。これらそれぞれの粒子と、ポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチルピロリドン溶液とを混練し、スラリーとした。このスラリーを、表2に示す銅箔に塗布した。このとき、スラリー中の各粒子とポリフッ化ビニリデンの配合は、重量比で粒子：ポリフッ化ビニリデン=90：10とした。上記のスラリーを塗布した銅板は、大気中で乾燥させた後、膜の密度を高めるために500kg/cm²の圧力で圧接し、更に120℃で真空乾燥した。上記手順で作製した粒子接着銅板は、粒子接着面積が4cm²となるように切断し、粒子接着部全面を覆うように市販の粘着テープを貼った。この粘着テープを剥す時に剥離する粒子の割合により、銅板と粒子の接着性を評価した。その結果を表3

に示す。

【0083】

【表3】

表 3

No.	粘着テープを剥した時に剥離した粒子の割合（重量％）		
	鱗片状黒鉛	塊状非晶質炭素	アルミ
1	75	99	99
2	28	35	13
3	34	17	15
4	34	19	13

【0084】表3では、粘着テープを剥した時に剥離する粒子の割合が小さい程、銅板と粒子の接着性が良好である。これにより、圧延のままの銅板に比べ、酸化および還元工程により表面粗化処理を施した銅板は、粒子との接着性が良好であった。また、粒子の種類や粒径により接着性に差異があるものの、表面粗化した銅板では、圧延のままの銅板に比べ、粒子との接着性が向上した。

【0085】また、剥離した粒子の割合と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を調べた結果、鱗片状黒鉛とA1粉は実質表面積比が2以上でほぼ剥離率が飽和して、前者が35％以下、後者が15％以下と小さくなっていた。また、非晶質炭素は実質表面積が4以上で剥離率が25％以下となった。

【0086】（実施例4）実施例2及び3で得た負極を用いた非水系電解液二次電池の一部断面図を図8に示す。電極体は、正極集電体1に正極合剤2を塗布して成る正極3、負極集電体4に負極合剤5を塗布して成る負極6、およびセパレータ7で構成され、正極3、セパレータ7、負極6、セパレータ7の順に積層し、図9に示す様にこれを捲回して成る。電極体の正極3、負極6にはそれぞれ正極リード8、負極リード9が接続されている。この電極体は、電池缶10に収納され、電池缶10と負極リード9、および電池蓋11と正極リードがそれぞれ接続されている。電池蓋11は、絶縁性のガスケット12を介して電池缶10に固定し、電極体と電池缶10内を密封している。また、電極体と電池缶10あるいは電池蓋11との接触を防止するために、絶縁板13も設けている。また、電極体が収納された電池缶10内に、体積比でエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート＝1：2の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1mol/l溶解させた電解液を注入した。作製した非水系電解液二次電池の外形は、直径18mm、高さ65mmである。電池缶10と電池蓋11はSUS304、SUS316、耐食性コーティングを施した軟鋼等が用いられる。

【0087】正極活物質にリチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）を用い、正極集電体に厚さ20μmのアル

ミ箔を用いた。リチウムコバルト酸化物、人造黒鉛、およびポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチルピロリドン溶液を混練したスラリーを、アルミ箔の両面に片面90μmの厚さとなるように塗布し、乾燥、プレス、切断して正極を作製した。正極合剤1の配合比は、リチウムコバルト酸化物：人造黒鉛：ポリフッ化ビニリデン＝87：9：4とした。

【0088】負極活物質として鱗片状黒鉛を用い、集電体として実施例2及び3で得た粗面化した圧延銅箔を用いた。ポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチルピロリドン溶液と鱗片状黒鉛を混練したスラリーを、圧延銅箔の両面に片面50μmの厚さとなるように塗布し、乾燥、プレス、切断して負極6とした。負極合剤5の配合比は、鱗片状黒鉛：ポリフッ化ビニリデン＝94：6とした。

【0089】正極集電体；アルミ箔、正極活物質；リチウムコバルト酸化物、負極集電体；圧延銅箔、負極活物質；鱗片状黒鉛、の組み合わせで作製した上記の非水系電解液二次電池を比較例とする。

【0090】厚さ20μmの圧延のままの銅箔を実施例1のNo.4と同様の条件で表面処理を施した表面粗化圧延銅箔を用いて、比較例のNo.13と同様の工程および構成で非水系電解液二次電池を作製した。これをNo.14とする。

【0091】厚さ20μmの圧延銅箔を実施例2のNo.7と同様の条件で表面処理した銅箔を用いて、比較例のNo.13と同様の工程および構成で作製した非水系電解液二次電池をNo.15とする。各々の実質表面積／見かけ表面積はNo.13が0.7、No.14が12.4、No.15が14.1である。

【0092】以上の実施例のNo.14、15および比較例のNo.13の非水系電解液二次電池を、充放電電流；400mA、上限電圧；4.2V、下限電圧；2.5Vの条件で充放電試験に供した。充放電試験の5サイクル目の放電容量を100％とした時に、200サイクル目で維持している放電容量の割合を容量維持率として求めた。また、さらに300サイクルまで充放電を継続し、

放電状態で充放電を停止した非水系電解液二次電池を解体し、負極の状態を観察した。これらの結果を表4に示す。

【0093】

【表4】

表 4

	容量維持率 (%)	負極表面状態
比較例	73	不良
実施例2	92	良
実施例3	93	良

【0094】表4より、表面粗化处理、あるいはさらにニッケルめっきを施した圧延銅箔を負極集電体に用いた非水系電解液二次電池は、処理を施していない圧延銅箔を用いたものに比べ、容量維持率が高かった。また、本実施例では、解体後の負極状態は、比較例で観察された負極合剤層の剥離や脱落は観察されず、良好であった。

【0095】容量維持率と（実質表面積／見かけ表面積）比との関係を調べた結果、実質表面積比を3以下にすると容量維持率が85%以下と急激に低下する。また、実質表面積比を3以下とすることにより容量維持率が85%以上の高い値を示す。

【0096】

【発明の効果】本発明では集電体である銅箔を圧延によ

り薄いものが得られ、更にその表面を粗面化することで、一定の活物質量に対する銅箔の体積を減らすことができ、高い電流密度のリチウム二次電池が得られる。その銅箔と炭素材料とを一貫して形成する製造装置にある。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム電池用負極材の製造装置の概略図。

【図2】セラミックロールの一部断面図。

【図3】セラミックロールを用いた圧延機のロール部の正面図。

【図4】図3のA-A断面図。

【図5】銅箔の厚さと強度の関係を示す線図。

【図6】析出した銅粒子の粒子径と電解時間の関係を示す線図。

【図7】銅の粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上になるのに必要な電解時間と電流密度の関係を示す線図。

【図8】リチウム二次電池の断面構成図。

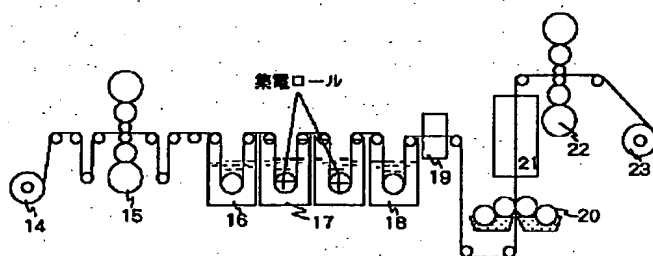
【図9】リチウム二次電池の電極部の斜視図。

【符号の説明】

1…正極集電体、2…正極合剤、3…正極、4…負極集電体、5…負極合剤、6…負極、7…セパレータ、8…正極リード、9…負極リード、10…電池缶、11…電池蓋、12…ガスケット、13…絶縁板、14…巻出し部、15…圧延機、16…前処理槽、17…電解槽、18…水洗槽、19…乾燥機、20…炭素材料塗布用両面コータ、21…乾燥炉、22…プレス、23…巻取部。

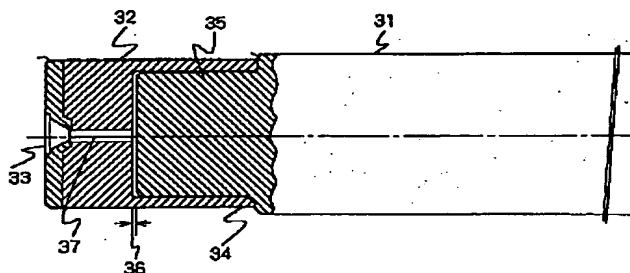
【図1】

図 1



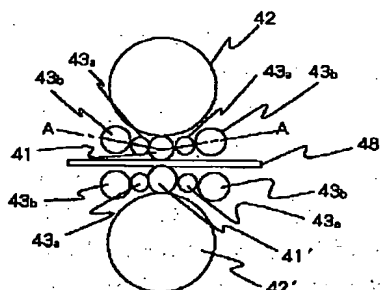
【図2】

図 2



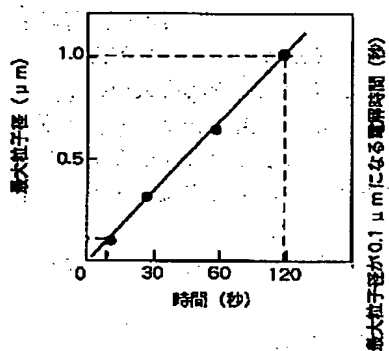
【図3】

図 3

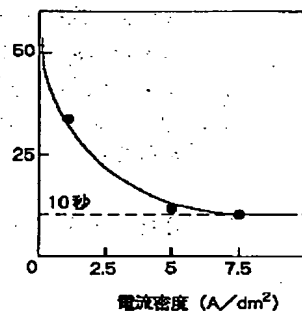


【図6】

図 6

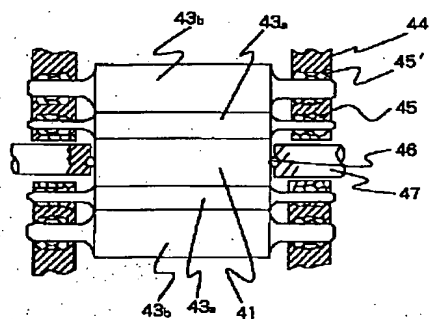


最大粒子径が0.1 μmになる電解時間 (秒)



【図4】

図 4

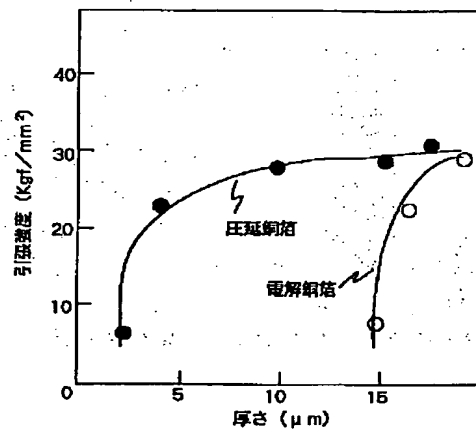


【図7】

図 7

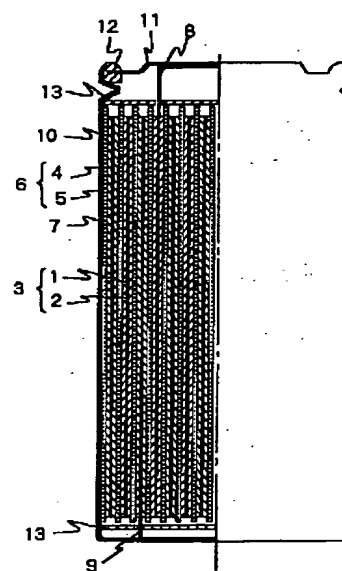
【図5】

図 5



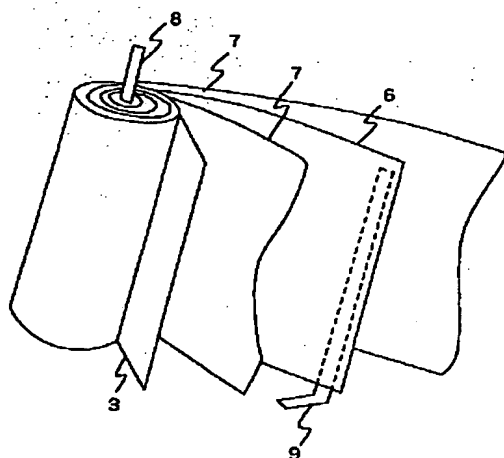
【図8】

図 8



【図9】

図 9



フロントページの続き

(72)発明者 高倉 芳生

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会
社日立製作所日立工場内

(72)発明者 二瓶 充雄

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株
式会社日立製作所電力・電機開発本部内

(72)発明者 安田 健一

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株
式会社日立製作所電力・電機開発本部内

Fターム(参考) 5H014 AA04 BB05 BB08 BB11 BB12

EE05 HH06

5H017 AA03 AS02 BB01 BB06 BB08

BB16 CC03 DD01 EE01 HH03

HH04

5H029 AJ02 AK03 AL07 AM01 AM02

AM03 AM05 AM07 AM16 CJ02

CJ03 CJ14 CJ22 CJ30 DJ07

DJ16 EJ01 EJ04 HJ04 HJ05

HJ07